

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-208808

(43)Date of publication of application : 13.08.1996

(51)Int.Cl.

C08G 59/40

B32B 15/08

B32B 15/20

C08G 73/06

(21)Application number : 07-031841

(71)Applicant : ASAHI CHIBA KK

(22)Date of filing : 30.01.1995

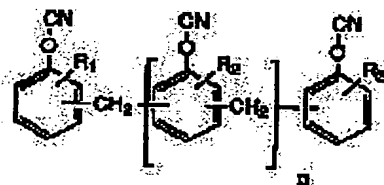
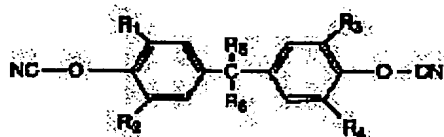
(72)Inventor : YOKOTA KANICHI
SHIMIZU YASUNORI

(54) CURABLE RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a curable resin composition comprising a cyanate ester resin having a specific structure and an epoxy resin, having not only excellent heat resistance but also excellent adhesiveness and electric characteristics, and useful for copper-clad laminates, etc.

CONSTITUTION: This composition comprises (A) at least one kind of cyanate ester compound selected from a cyanate ester compound of formula I (R1 to R6 are H, methyl, CF3, halogen), a polycyanate ester compound of formula II (R1 to R3 are H, methyl, halogen; n is 0-6), 4,4'-(1,3-phenylenediisopropylidene) diphenyl cyanate, a cyanate ester resin produced by polymerizing 0-50% of the cyanate groups of the cyanate ester compound, and the combination of two or more kinds of the compounds, (B) an epoxy resin, preferably a bisphenol A epoxy resin having an epoxy equivalent of 170-1000gr/eg and a bromine content of 0-60wt.%, etc., and (C) a curing catalyst.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-208808

(43) 公開日 平成8年(1996)8月13日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 59/40	NHX			
B 3 2 B 15/08		S		
		R		
		N		

15/20

審査請求 未請求 請求項の数 9 F D (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平7-31841

(22) 出願日 平成7年(1995)1月30日

(71) 出願人 390018267

旭チバ株式会社

東京都千代田区有楽町1丁目1番2号

(72) 発明者 横田 完一

東京都千代田区有楽町1丁目1番2号 旭チバ株式会社内

(72) 発明者 清水 安則

岡山県倉敷市潮通3丁目13番1 旭チバ株式会社内

(74) 代理人 弁理士 清水 猛 (外2名)

(54) 【発明の名称】 硬化性樹脂組成物

(57) 【要約】

【構成】 特定構造のシアネートエステル化合物

(A)、エポキシ樹脂 (B)、硬化触媒 (C) [金属塩、または金属錯体、フェノール類、イミダゾール類など] からなる硬化性樹脂組成物であって、必要に応じて、熱可塑性樹脂の可撓化剤を含む硬化性樹脂組成物。

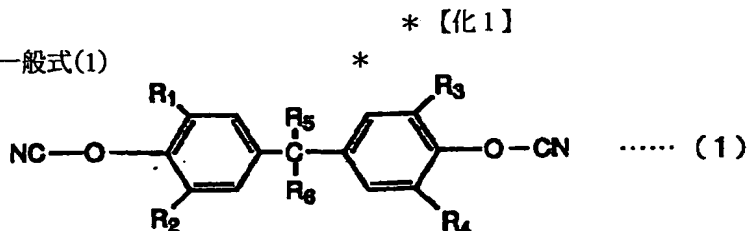
【効果】 耐熱性、可撓性、接着性、優れた電気特性を兼備する硬化物又は接着剤を提供することができる。該樹脂組成物はフレキシブル銅張積層板やTABフィルムキャリアテープなどの製造に好都合である。

(2)

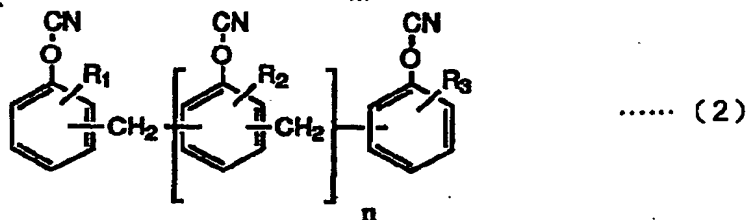
1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) 一般式(1)



(R₁ ~ R₆ は夫々独立して水素原子、メチル基、C F 基、ハロゲン原子のいずれかを表わす。) で表わされるシアネートエステル類、



(R₁ ~ R₃ は、独立して水素原子、メチル基、ハロゲン基を示し、n は 0 ~ 6 の整数を表わす。) で表わされるポリシアネートエステル類、

4, 4' - (1, 3-フェニレンジイソプロピリデン)ジフェニルシアネート、

それらシアネートエステル化合物のシアネート基が 0 ~ 50 % 重合したシアネートエステル樹脂、およびそれらの 1 種以上の組合せから選択された少なくとも 1 種のシアネートエステル化合物、

★ (B) エポキシ樹脂、

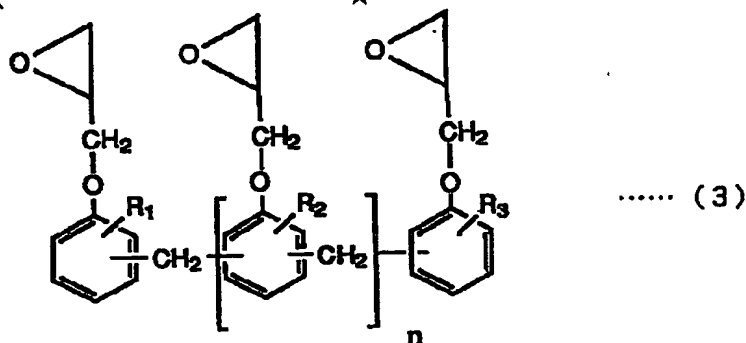
(C) 硬化触媒、

からなることを特徴とする硬化性樹脂組成物。

【請求項 2】 該エポキシ樹脂 (B) がエポキシ当量が 170 ~ 1000 gr / eq で臭素含有量が 0 ~ 60 % であるビスフェノール A 型エポキシ樹脂、

一般式(3)

【化 3】

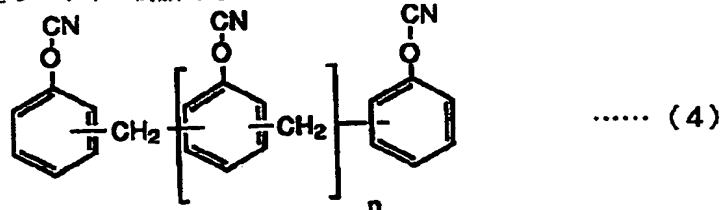


(R₁ ~ R₃ は、独立して水素原子、メチル基、ハロゲン基を示し、n は 0 ~ 6 の整数を表わす。) で表わされるエポキシ樹脂、およびそれらの 1 種以上の組合せから選択された少なくとも 1 種のエポキシ樹脂であることを☆

☆ 特徴とする、請求項 1 記載の硬化性樹脂組成物。

【請求項 3】 シアネートエステル樹脂 (A) が一般式 (4)

【化 4】

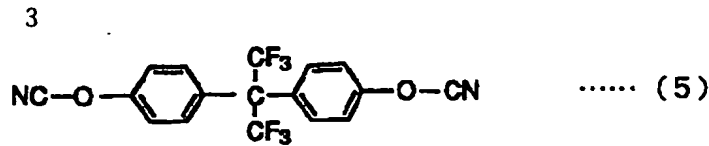


(n は 0 ~ 6 の整数を表わす。) で示されるフェノールノブラックポリシアネート、

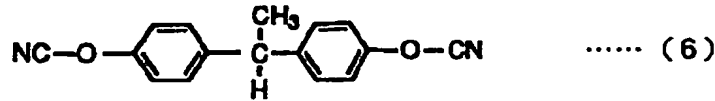
一般式(5)

50 【化 5】

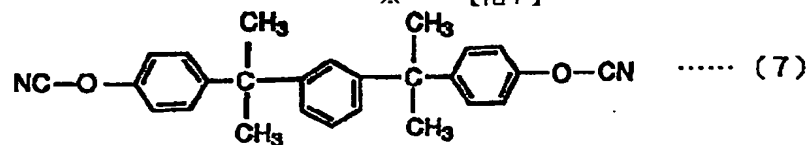
(3)



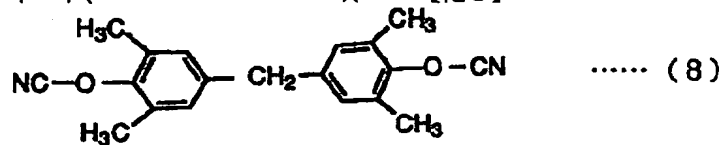
で示されるヘキサフルオロビスフェノールAのジシアネート、 *一般式(6)
* 【化6】



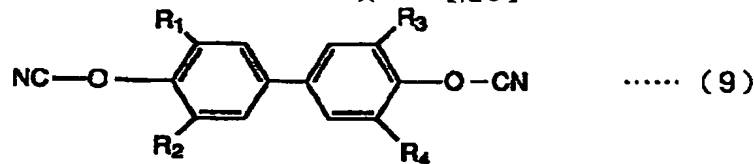
で示されるエチリデンビス-4, 1-フェニレンジシアネート、 ※一般式(7)
※ 【化7】



で示される4, 4'-(1, 3-フェニレンジイソプロピリデン)ジフェニルシアネート、 ★一般式(8)
★ 【化8】



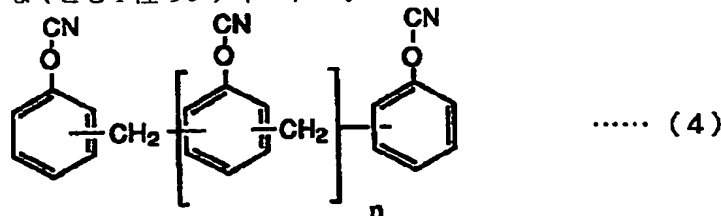
で示されるテトラオルトメチルビスフェノールFジシアネート、 ☆一般式(9)
☆ 【化9】



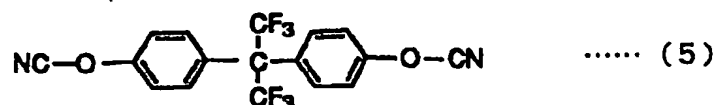
(R₁ ~ R₄ はそれぞれ、独立して水素原子、メチル基、CF₃ 基、ハロゲン原子のいずれかを表わす。) で示されるビスフェニルシアネートエステル類、これらシアネートエステル化合物のシアネート基が0-50%重合したシアネートエステル樹脂、およびそれらの1種以上の組合せから選択された少なくとも1種のシアネートエ

◆ステル化合物からなることを特徴とする、請求項1又は2記載の硬化性樹脂組成物。

【請求項4】 シアネートエステル樹脂(A)が一般式(4)
【化10】



(nは0~6の整数を表わす。) で示されるフェノールノボラックポリシアネート、 *一般式(5)
* 【化11】

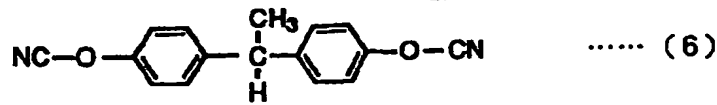


(4)

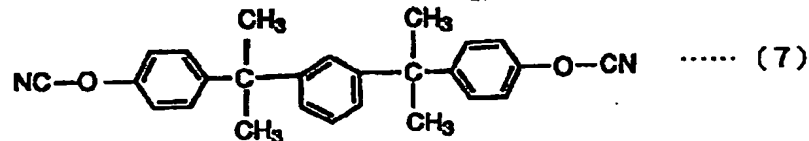
6

5

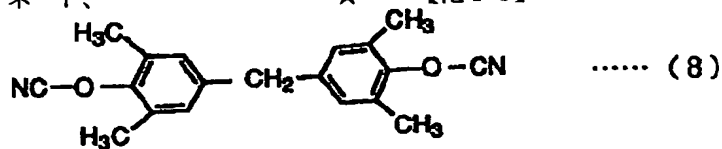
で示されるヘキサフルオロビスフェノールAのジシアネート、
 *一般式(6)
 【化12】



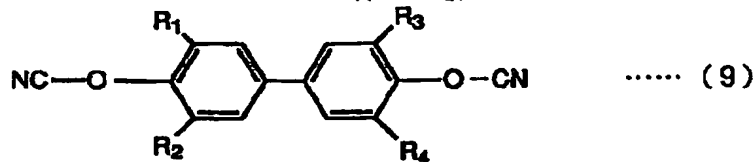
で示されるエチリデンビス-4,1-フェニレンジシアネート、
 ※一般式(7)
 【化13】



で示される4,4'-(1,3-フェニレンジイソプロピリデン)ジフェニルシアネート、
 ★一般式(8)
 【化14】



で示されるテトラオルトメチルビスフェノールFジシアネート、
 ☆一般式(9)
 【化15】



(R₁ ~ R₄ はそれぞれ、独立して水素原子、メチル基、CF₃ 基、ハロゲン原子のいずれかを表わす。)で示されるビフェニルシアネートエステル類、これらシアネートエステル化合物のシアネート基が0-50%重合したシアネートエステル樹脂、およびそれらの1種以上の組合せから選択された少なくとも1種のシアネートエステル化合物からなることを特徴とする、請求項1又は2記載の硬化性樹脂組成物。

【請求項5】 硬化触媒(C)が一般式(10)

Y-Z (10)

(Yは Mn²⁺、Mn³⁺、Co²⁺、Co³⁺、Cu²⁺、Zn²⁺、Ni²⁺、Al³⁺、Fe³⁺ の各金属イオンを表わす。Zはナフテン酸、オクチル酸、アセチルアセトネート等の有機アニオンを表わす。)で表わされる金属塩および金属錯体、フェノール類、3級アミン類、及びこれらの1種以上の組合せから選択された少なくとも1種の化合物であることを特徴とする、請求項1~4のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物。

【請求項6】 (A)成分100重量部に対して(B)成分が0~400重量部、(C)成分が0~10重量部であることを特徴とする、請求項1~5のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物。

【請求項7】 請求項1~6のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物を用いて製造されることを特徴とする銅張積層板。

【請求項8】 請求項1~6のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物を用いて製造されることを特徴とするフレキシブル銅張積層板。

【請求項9】 請求項1~6のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物を用いて製造されることを特徴とするTABフィルムキャリアテープ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、フレキシブル銅張積層板およびTABフィルムキャリアテープ用接着剤、さらには、銅張積層板用の硬化性樹脂組成物に関するものである。より詳細には、本発明は、ジシアネートエステル化合物及びその誘導体を主成分とし、場合によってはエポキシ樹脂および硬化剤、硬化触媒を含む硬化性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 一般に、フレキシブル銅張積層板はポリイミドやポリエステルなどのフィルムを銅箔と接着剤で貼りあわせるといった手法で製造される。接着剤には、

エポキシ系のものが利用されている。さらに、可撓性を付与するために熱可塑樹脂が併用される場合が多い

【0003】これら技術は公知であり、例えば、(株)工業調査会1990年刊行”TAB技術入門”、垣内弘編著 昭晃堂昭和60年刊行”新エポキシ樹脂”477頁、特公平5-62156号公報等にその詳細が記載されている。一方、近年の電子産業における技術の発展は目覚ましいものがあり、フレキシブル銅張積層板およびTABフィルムキャリアテープにも、より過酷な条件を満たし、優れた特性を持つものであることが要求されている。とりわけ信号速度の高速化、および集積回路の高密度化に伴って、これら材料にも低誘電率でかつ低誘電損失、さらには、高耐熱特性を併せ持つことが要求されつつある。

【0004】フレキシブル銅張積層板は、ポリイミドやポリエステルなどのフィルムを接着剤を用いて銅箔と貼り合わせて製造される。また、TABフィルムキャリアテープにも銅箔と貼り合わせる工程には、接着剤が用いられており、フレキシブル銅張積層板と基本構造上同一であると言える。

【0005】本発明のような上記用途に適する樹脂組成物には高度の耐熱性と可撓性がまず要求される。これらについては先に述べた公知文献にその詳細が開示されている。例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂を主体に硬化剤にジシアンジアミドを使用したものを挙げることができる。また、可撓性を付与するため熱可塑性樹脂も併用される場合があり、例えば反応性液状ゴム(両末端にカルボキシル基などの反応基を導入した液状アクリルニトリルブタジエン共重合ゴム)などが併用される。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】これら可撓性付与剤を使用すれば、ポリイミドフィルムや銅箔との接着性は大幅に改善されるが、使用する量が増すに従い著しく耐熱*

*性を損なう。また、これら可撓性付与剤を使用しなくとも、エポキシ樹脂を基本とした従来の技術では、耐熱性は170℃が限界である。誘電率、誘電損失も、それぞれ3.5、0.015程度が限界である。

【0007】先に述べたように、最近の電子産業の技術は信号速度のより高速化、高周波化、および回路の高密度化に進んでおり、従来の技術では対応しきれない分野が多数発生するようになってきた。フレキシブル銅張積層板およびTABフィルムキャリアテープでも事情は同じである。つまり、耐熱性、電気特性、可撓性および接着性という、これら相反する特性を同時に満足させることが長年の懸案であった。

【0008】

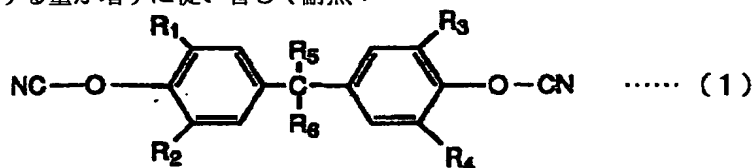
【課題を解決するための手段】本発明者らは上記課題を解決すべく、シアネートエステル樹脂やエポキシ樹脂の構造、種類、組成などについて研究を行う等種々の検討を重ねた結果、驚くべきことに、ある特定の構造を持ったシアネートエステル樹脂とエポキシ樹脂の1種以上からなる樹脂組成物の硬化物がこれら相反する特性を同時に満足し、本発明で意図する用途に、特に優れた材料であることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0009】本発明を要約すると、[1]特定のシアネートエステルおよびそのプレポリマー(A)、[2]エポキシ樹脂(B)、および[3]硬化触媒(C)の一種以上からなる硬化性樹脂組成物に関するものである。その硬化物は、耐熱性に優れているだけでなく、ポリイミドフィルムおよび銅箔との優れた接着性、および電気特性を有しており、特に高性能なフレキシブル銅張積層板およびTABフィルムキャリアテープを製造するのに適している。

【0010】すなわち、本発明は：

① (A) 一般式(1)

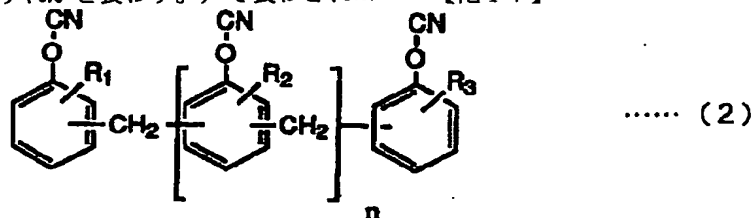
【化16】



(R₁ ~ R₆ は夫々独立して水素原子、メチル基、CF₃基、ハロゲン原子のいずれかを表わす。) で表わされ※

※シアネートエステル類、一般式(2)

【化17】



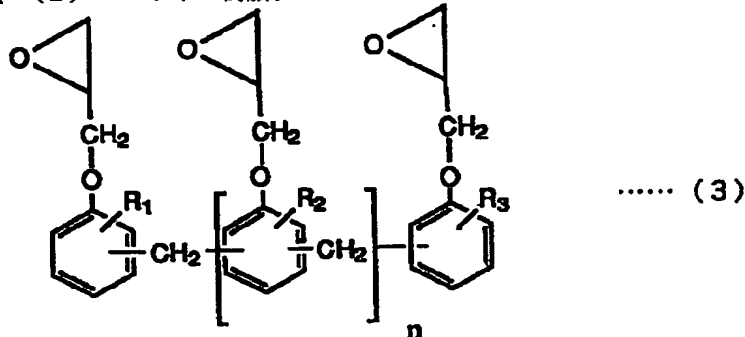
(R₁ ~ R₃ は、独立して水素原子、メチル基、ハロゲン基を示し、n は0~6の整数を表わす。) で表わされ

るポリシアネートエステル類、4, 4' - (1, 3-フェニレンジイソプロピリデン) ジフェニルシアネート、それらシアネートエステル化合物のシアネート基が0-50%重合したシアネートエステル樹脂、およびそれらの1種以上の組合せから選択された少なくとも1種のシアネートエステル化合物、(B) エポキシ樹脂、

* (C) 硬化触媒、からなる硬化性樹脂組成物を提供する。また、

【0011】② 該エポキシ樹脂(B) がエポキシ当量が170~1000 gr/eqで臭素含有量が0~60%であるビスフェノールA型エポキシ樹脂、一般式(3)

【化18】



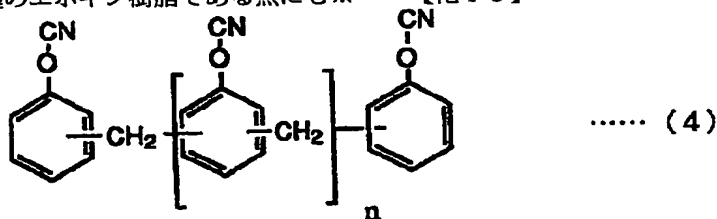
(R₁ ~ R₃ は、独立して水素原子、メチル基、ハロゲン基を示し、n は0~6の整数を表わす。) で表わされるエポキシ樹脂、およびそれらの1種以上の組合せから選択された少なくとも1種のエポキシ樹脂である点にも※

※特徴を有する。また、

【0012】③ シアネートエステル樹脂(A) が一般

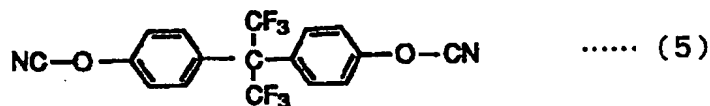
式(4)

【化19】



(n は0~6の整数を表わす。) で示されるフェノールノボラックポリシアネート、一般式(5)

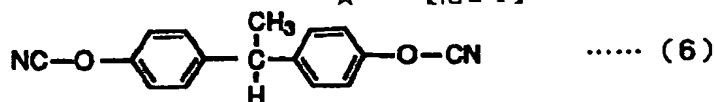
★【化20】



で示されるヘキサフルオロビスフェノールAのジシアネート、

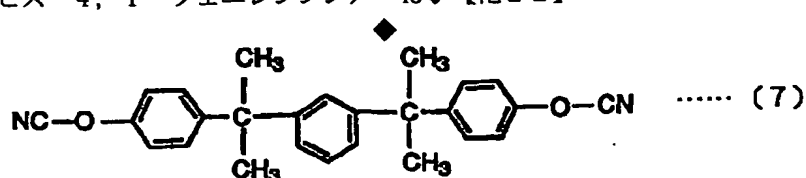
☆【0013】一般式(6)

☆【化21】



で示されるエチリデンビス-4, 1-フェニレンジシアネート、一般式(7)

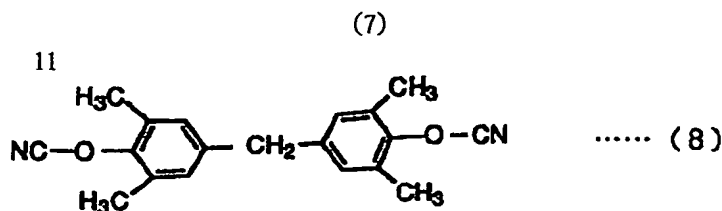
40◆【化22】



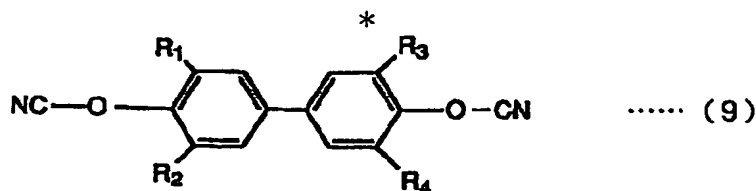
で示される4, 4' - (1, 3-フェニレンジイソプロピリデン) ジフェニルシアネート、

【0014】一般式(8)

【化23】



で示されるテトラオルトメチルビスフェノールFジシアネート、一般式 (9)



(R₁ ~ R₄ はそれぞれ、独立して水素原子、メチル基、CF₃ 基、ハロゲン原子のいずれかを表わす。) で示されるビフェニルシアネートエステル類、

【0015】これらシアネートエステル化合物のシアネート基が0-50%重合したシアネートエステル樹脂、およびそれらの1種以上の組合せから選択された少なくとも1種のシアネートエステル化合物からなる点にも特徴を有する。また、

【0016】④ 硬化触媒 (C) が一般式(10)

Y-Z (10)

(Yは Mn²⁺、Mn³⁺、Co²⁺、Co³⁺、Cu²⁺、Zn²⁺、Ni²⁺、Al³⁺、Fe³⁺ の各金属イオンを表わす。Zはナフテン酸、オクチル酸、アセチルアセトネート等の有機アニオンを表わす。) で表わされる金属塩および金属錯体、フェノール類、3級アミン類、及びこれらの1種以上の組合せから選択された少なくとも1種の化合物である点にも特徴を有する。また、

【0017】⑤ (A) 成分100重量部に対して

(B) 成分が 0~400重量部、(C) 成分が 0~10重量部である点にも特徴を有する。また、

⑥ ①~⑤のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物を用い※

※で製造される銅張積層板を提供する。また、

【0018】⑦ ①~⑤のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物を用いて製造されるフレキシブル銅張積層板を提供する。また、

⑧ ①~⑤のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物を用いて製造されるTABフィルムキャリアテープを提供する。

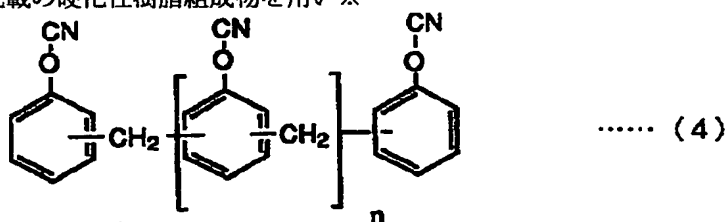
また、必要によっては、⑨ 上記①~⑤のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物に対して可撓性付与剤を含むことができる。

【0019】以下、本発明にかかる樹脂組成物の各成分について説明する。

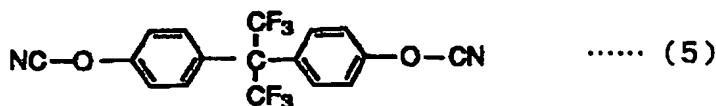
〔1〕本発明のシアネートエステル化合物およびその重合体 (A) とは、ポリフェノール類とシアン酸を縮重合させて得られる、いわゆるシアネートエステル樹脂である。代表的なものに、ビスフェノールAジシアネートが挙げられる。

【0020】その他に、本発明に使用できる (A) 成分の例としては、一般式(4)

【化25】

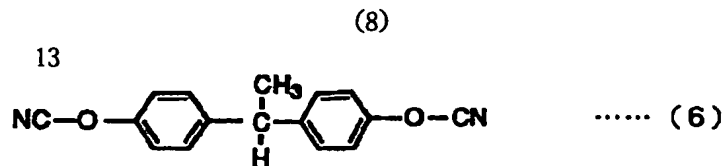


で示されるフェノールノボラックポリシアネート、一般式(5)

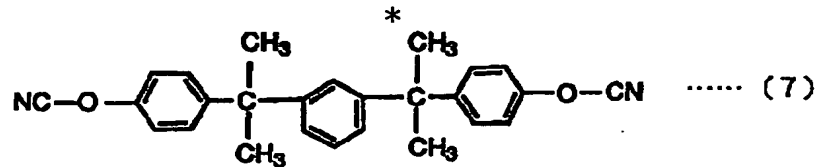


で示されるヘキサフルオロビスフェノールAジシアネート、

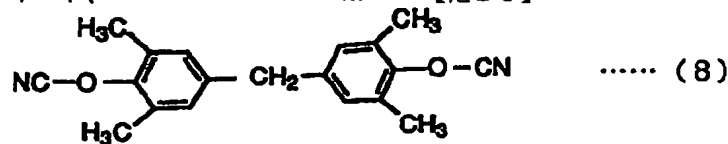
【0021】一般式(6)
【化27】



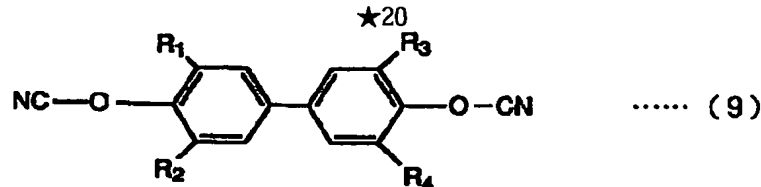
で示されるエチリデンビス-4, 1-フェニレンジシアネート、一般式(7)



で示される 4, 4'-(1, 3-フェニレンジイソプロピリデン)ジフェニルシアネート、



で示されるテトラオルトメチルビスフェノールFジシアネート、一般式(9)



(R₁ ~ R₄ はそれぞれ、独立して水素原子、メチル基、CF₃ 基、ハロゲン原子のいずれかを表わす。)で示されるビスフェニルシアネートエステル類、

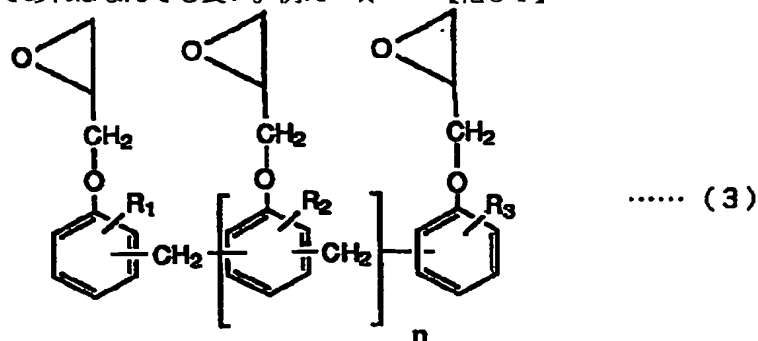
【0023】これらシアネートエステル樹脂のシアネート基が0-50%重合したシアネートエステル樹脂、およびそれらの1種以上の組合せから選択された少なくとも1種以上のシアネートエステル化合物も使用可能である。また、粘度を調整するために、メチルエチルケトンやアセトンなどの溶剤も含むことができる。

【0024】〔2〕エポキシ樹脂(B)とは、グリシジル基を2個以上もつものであればなんでも良い。例え

☆ば、ビスフェノールAとエピクロロヒドリンを反応させて得られる、いわゆるビスフェノールA型エポキシ樹脂〔エポキシ当量189〕がある。このビスフェノールA型エポキシ樹脂には、種々の重合度のもが使用可能である。

【0025】また、難燃性を付与するために、ハロゲン基を導入したものも使用可能である。例えば、テトラプロモビスフェノールAとエピクロロヒドリンとの縮重合物、〔臭素含有量49%、エポキシ当量460〕がある。そのほか、一般式(3)

【化31】



〔R₁ ~ R₃ は、独立して水素原子、メチル基、ハロゲン基を示し、nは0ないし6の整数を表わす。〕に示さ

れるノボラック型エポキシ樹脂も使用可能である。

【0026】これらエポキシ樹脂(B)は、シアネート

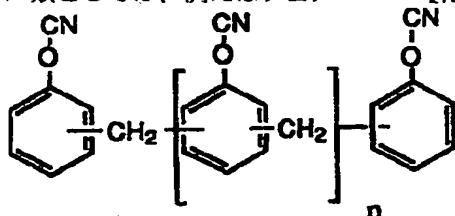
エステル化合物(A) 100重量部に対して0~400重量部、好ましくは0~200重量部、より好ましくは10~100重量部の範囲で用いられる。0重量部、つまりエポキシ樹脂を全く使用しない場合はシアネートエステル化合物(A)単独で硬化が起こり、トリアジン環を形成して硬化が進む。エポキシ樹脂(B)を併用すると、シアネート基とグリシジル基の反応も平行して起こり、オキサドリドン環を形成する。グリシジル基が存在する限りシアネート基との反応は進む。

【0027】従って、多量にエポキシ樹脂を配合すると、反応相手のシアネート基が不足するので、おのずからエポキシ樹脂の配合可能上限は決まってくる。本発明によれば、いずれのエポキシ樹脂であっても、シアネートエステル化合物100重量部に対して400重量部が上限であり、それ以上の配合は実用的でない。必要によっては、エポキシ樹脂用硬化剤も使用することができる。例えば、有機酸無水物、アミン類、フェノール類などがある。

【0028】本発明の硬化触媒(C)とは、一般式(10)

(Yは Mn^{2+} 、 Mn^{3+} 、 Co^{2+} 、 Co^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、の各金属イオンを表わす。Zはナフテン酸、オクチル酸、アセチルアセトネート等の有機アニオンを表わす。)で表わされる金属塩および金属錯体、フェノール類、3級アミン類、或いはこれらの混合物を指す。これら硬化触媒(C)は、シアネートエステル化合物(A) 100重量部に対して0~10重量部、好ましくは0~5重量部、より好ましくは0.0001~2重量部の範囲で用いられる。

【0029】金属塩および金属錯体としては、例えばオクチル酸マンガ、ナフテン酸マンガ、オクチル酸コバルト、ナフテン酸コバルト、オクチル酸銅、ナフテン酸銅などがある。フェノール類としては、例えばフェノ



この混合物をポリイミドフィルム【カプトン200H；商品名、東レデュボン(株)製】にバーコーターにて最終膜厚が35 μ mの塗膜を形成し、170℃で5分間予備硬化した。このポリイミドと銅箔【CF T-8；商品名、福田金属箔粉(株)製】とを、15Kg/cm²の圧力で177℃で1時間プレスした。さらに、210℃で1時間後硬化してフレキシブル銅張積層板を得た。得られたフレキシブル銅張積層板のポリイミドとの接着強度および、銅箔との接着強度を常態と260℃とで5分半田浴に浸漬した後で測定した。

【0034】上記シアネートエステル樹脂55重量部、

*ール、クレゾール、ビスフェノールA、ノニルフェノール、ジノニルフェノール、サリチル酸などがある。3級アミンとしては、例えばイミダゾール、2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾールなどがある。または、これらの1種以上の混合物であってもよい。

【0030】これら各成分(A)~(C)は、150℃以下の温度で加温され液状の状態と混合される。さらに必要に応じて、メチルエチルケトン、アセトンなどの溶媒を使用することができる。溶媒は場合によっては粘度調整のため、必要な場合がある。実用上、溶媒を加えて粘度を100センチポイズ~50、000センチポイズの範囲になるよう調整するのが好ましい。

【0031】本発明による硬化性樹脂組成物は実質的に混合物である。従って、工業的製造は比較的容易であり、適当な加熱装置の付いた攪拌機を用いて製造することができる。本発明の硬化性樹脂組成物は、必要に応じて種々の安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、充填剤、難燃剤、顔料、増量剤等の添加剤を加えても良い。

【0032】

【実施例】以下、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するがこれらは本発明の範囲を制限しない。

(実施例1)攪拌装置の付いた反応容器の中に、下記一般式(4)のシアネートエステル樹脂(フェノールノボラックポリシアネート、nは約1.0)55重量部、ビスフェノールA型エポキシ樹脂(エポキシ当量は189)45重量部、メチルエチルケトン 33.33重量部、オクチル酸マンガンのミネラルスピリット溶液(マンガニオン含量8%)0.018重量部、2-メチルイミダゾール0.012重量部を投入し、環流冷却しながら80℃、1時間攪拌し、樹脂組成物を得た。

【0033】

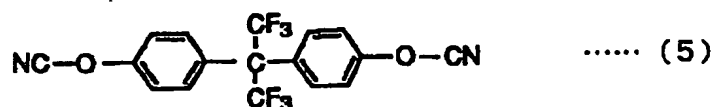
【化32】

ビスフェノールA型エポキシ樹脂(エポキシ当量=189)、オクチル酸マンガンのミネラルスピリット溶液(マンガニオン含量8%)0.018重量部、2-メチルイミダゾール0.012重量部を投入し、90℃で1時間攪拌してメチルエチルケトンを含有しない樹脂組成物を得た。縦、横それぞれ10cm、厚み2mmの金型に注型し、177℃で1時間、さらに210℃で1時間後硬化した。得られた硬化物の誘電率、誘電損失、およびガラス転移点を測定した。

【0035】(実施例2)下記一般式(5)のシアネート基が30%反応したシアネートエステル樹脂を使用する

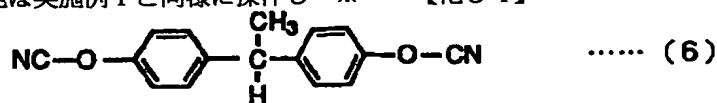
他は実施例1と同様に操作した。

* * 【化33】



【0036】(実施例3) 下記一般式(6)のシアネート ※た。

エステル樹脂を使用する他は実施例1と同様に操作し ※ 【化34】

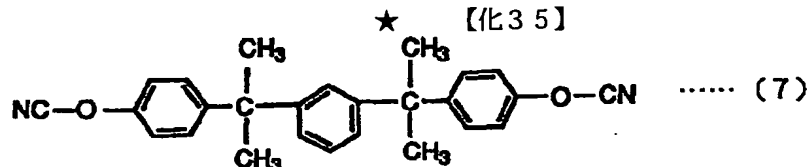


【0037】(実施例4) 下記一般式(7)のシアネート
基が26%反応したシアネートエステル樹脂を使用する
他は実施例1と同様に操作した。

【化29】

★【0038】(実施例5) 下記一般式(7)のシアネート
基が30%反応したシアネートエステル樹脂を使用する
他は実施例1と同様に操作した。

【化35】



【0039】(比較例) 攪拌装置の付いた反応容器の中に、臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂(エポキシ当量=480、臭素含有量=20.5%) 100重量部、ジシアンジアミド 2.68重量部、2-メチルイミダゾール 0.1重量部、メチルエチルケトン 33.33重量部、メチルセロソルブ 34重量部を投入し、環流冷却しながら、80℃で1時間攪拌し、樹脂組成物を得た。

【0040】この混合物をポリイミドフィルム〔カプトン200H; 商品名、東レデュポン(株)製〕にパーコ
ーターにて最終膜厚が35μmの塗膜を形成し、170
℃で5分予備硬化した。このポリイミドと銅箔〔CF
T-8(商品名; 福田金属箔粉(株)製)とを、15K

g/cm²の圧力で170℃で1時間プレスした。得られたフレキシブル銅張積層板のポリイミドとの接着強度および、銅箔との接着強度を常態と260℃とで5分半田浴に浸漬した後で測定した。

【0041】注型物を得るために、この樹脂組成物をエバポレーターに投入し、100℃で2時間攪拌して溶剤を除去した。この溶剤を除去した樹脂組成物を、縦、横それぞれ10cm、厚み2mmの金型に注型し、170℃で1時間硬化した。得られた硬化物の誘電率、誘電損失、およびガラス転移点を測定した。それらの結果を表1に示す。

【0042】

【表1】

配	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例	
						比較例記載の成分樹脂	比較例
実施例 1 記載のジグレート樹脂	55					ジアンジ アミド	100
実施例 2 記載のジグレート樹脂		55				2,4-ビス(4-ジグレート)ベンゾリン	2.68
実施例 3 記載のジグレート樹脂			55			2,4-ビス(4-ジグレート)ベンゾリン	0.10
実施例 4 記載のジグレート樹脂				55		2,4-ビス(4-ジグレート)ベンゾリン	33.33
実施例 5 記載のジグレート樹脂					55	2,4-ビス(4-ジグレート)ベンゾリン	34.0
実施例 1 記載の成分樹脂	45	45	45	45	45		
実施例 2 記載の成分樹脂	0.0018	0.0018	0.0018	0.0018	0.0018		
実施例 3 記載の成分樹脂	0.0012	0.0012	0.0012	0.0012	0.0012		
実施例 4 記載の成分樹脂	0.0012	0.0012	0.0012	0.0012	0.0012		
実施例 5 記載の成分樹脂	0.0012	0.0012	0.0012	0.0012	0.0012		
銅箔接着強度 (常温) kg/cm ²	1.70	1.70	1.75	1.90	1.80		1.80
銅箔接着強度 (260℃, 5分)	1.50	1.70	1.60	1.80	1.50		0.90
ポリイミド接着強度 (常温)	A**	A	A	A	A		A
ポリイミド接着強度 (260℃, 5分)	A	A	A	A	A		1.0
誘電率 (1 MHz ***)	3.10	2.90	3.10	2.95	3.05		3.90
誘電損失 (1 MHz ****)	0.007	0.004	0.006	0.005	0.006		0.023
ガラス転移点 (1 Hz *****)	245	195	198	180	210		165

【0043】接着強度は JIS-C6481 に記載された方法に準じて測定した。

(注) *); インストロン MODEL 1125 型引張試験装置で測定。

**); A はフィルムにて破壊したことを示す。

***); 安藤電気 (株) 製 TR1100 型誘電損失測定器にて測定。

****); オリエンテック (株) 製 DDV25FP 粘弾性測定器にて測定。

【0044】該表 1 において、各実施例を比較例と比較することにより本発明の有効性を見い出せる。比較例に示した配合例は一般に FR-4 と呼ばれている銅張積層板に用いられている樹脂組成物である。表 1 によれば、本発明による樹脂組成物からなるフレキシブル銅張積層板、および硬化物は優れた接着性、耐熱性、および電気特性を有していることが分かる。

【0045】

50 【発明の効果】以上の通り、本発明に係る特定の特定構

造のシアネートエステルおよびそのプレポリマー、エポキシ樹脂、硬化触媒からなる硬化性樹脂組成物からの硬化物は、耐熱性に優れているだけでなく、ポリイミド*

* イルムおよび銅箔との優れた接着性、および電気特性を有し、高性能なフレキシブル銅張積層板およびTABフィルムキャリアテープを製造するのに適する。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

C 0 8 G 73/06

識別記号

N T M

庁内整理番号

F I

技術表示箇所